Untersuchungen über
die Strukturen und die Strukturumwandlungen der Sulfide und Selenide des Silbers und des Kupfers

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann

Wolfgang Goethe - Universität

Frankfurt/Main

Hans Treupel

1954

D 30

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Bei den Untersuchungen der Strukturen und Strukturumwandlungen mit der Methode der "kinematischen Elektronenbeugung" nach Boettcher und Thun konnte gezeigt werden, dass zwischen den Sulfiden und Seleniden des Silbers und des Kupfers nicht nur in den stationären Tief- und Hochtemperaturformen, sondern vor allem auch in der Umwandlungskinetik Analogien bestehen. Diese Verwandtschaft zeigt sich besonders bei den Metallverbindungen Ag_2S, Ag_2Se und Cu_2Se. Es konnten bei diesen Substanzen u.a. "kontinuierliche Umwandlungen" einer Struktur in eine höher symmetrische beobachtet werden, bei denen sich meist über einen grösseren Temperaturbereich die Gitterkonstanten in einer oder zwei Richtungen kontinuierlich ändern.

Bei <u>Ag_2S</u> ändert sich im Temperaturbereich von 20°C bis 180°C langsam kontinuierlich die rhombische Tieftemperaturstruktur in der a- und b-Richtung und es entsteht ein tetragonales Zwischengitter, das sich bei 180°C gleichfalls kontinuierlich, aber in einem sehr kleinen Temperaturintervall von wenigen Grad Celsius, in die kubisch-raumzentrierte Hochtemperaturstruktur umwandelt.

<u>Ag_2Se</u> mit einem tetragonalen Tieftemperaturgitter, ähnlich dem tetragonalen Zwischengitter bei Ag_2S, wandelt sich zunächst in ein tetragonales Gitter mit "kleiner Zelle" (halbes Volumen der Tieftemperaturzelle) und mit höherer Gittersymmetrie um. Die Umwandlung in die kubisch r.z. Hochtemperaturform verläuft bei weiterer Erwärmung kontinuierlich in dem Temperaturintervall von ca. 80°C bis 230°C unter Aufweitung des Gitters in der c-Richtung.

<u>Cu_2Se</u> hat zunächst ein kubisch fl.z.Gitter als Tieftemperaturform. Nach dem ersten Tempern und Abkühlen der Probe stellt sich eine neue tetragonale Tieftemperaturstruktur ein, die der von Ag_2Se und damit auch von Ag_2S ähnlich ist. Die Gitterkonstanten sind wegen der verschiedenen Ionenradien der Ag^+ und Cu^+ etwas unterschieden. Die Umwandlungen des Cu_2Se laufen dann bei der weiteren Temperaturbehandlung in der gleichen Weise wie bei Ag_2Se ab.

Bei <u>Cu_2S</u> konnte keine "kontinuierliche Umwandlung" beobachtet werden. Zwischen Cu_2S und den anderen Substanzen war nur in den Strukturen der stationären Zustände z.T. eine gewisse Ähnlichkeit festzustellen.

Der Ablauf der Umwandlungen bei den untersuchten Substanzen wird im wesentlichen durch die Metallionen bestimmt, die im

Gitter sehr beweglich sind, vor allem bei höheren Temperaturen. Ihnen stehen im Gittergerüst, das von den S^{--} -bzw. Se^{--} - Ionen gebildet wird, eine viel grössere Anzahl Plätze zur Verfügung, als wegen der geringen Anzahl der Ionen pro Elementarzelle besetzt werden können; ausserdem ist der zur Verfügung stehende Raum für die Metallionen auf den Gitterplätzen verschieden gross. Die Ionen können also das Gittergerüst aufweiten oder eine Kontraktion verursachen, d.h. die Struktur bzw. die Gitterkonstanten ändern, je nachdem welche Gitterplätze sie besetzen oder verlassen.

Die "kontinuierliche Umwandlung" kann nun etwa folgendermassen gedeutet werden: Zu Beginn der Umwandlung haben die Metallionen Gitterplätze einer Ausgangslage A besetzt, im Verlauf der Umwandlung wandern sie auf Plätze, die einer Endlage B entsprechen. Am Ende der Umwandlung befinden sich also alle Ionen in der Lage B. Da in der Lage B der Raum für die Metallionen verschieden von der Lage A ist, hat sich das Gitter dann umgewandelt. Die Wanderung der Ionen wird in der einzelnen Elementarzelle schnell erfolgen, aber nicht in allen Elementarzellen gleichzeitig, d.h., das "innere Konzentrationsverhältnis" der Verteilung A zur Verteilung B der Metallionen wird sich über einen grösseren Bereich kontinuierlich als Funktion der Temperatur ändern. Die Gitteränderung wird dann auch kontinuierlich ablaufen. Dieser Vorgang entspricht dem Verhalten eines Mischkristalles, dessen Gitterabmessungen sich auch bei gleichmässiger Konzentrationsänderung der Komponenten kontinuierlich ändern. Man könnte daher die untersuchten Substanzen Ag_2S, Ag_2Se hinsichtlich der bei ihnen zu beobachteten "kontinuierlichen Umwandlung" etwa mit der Bezeichnung eines "inneren Mischkristalles" charakterisieren.

Es konnte im Verlauf der Untersuchungen ausserdem beobachtet werden, dass bei gleichen Substanzen in gleichen Temperaturbereichen verschiedene Gitterstrukturen mit mehr oder weniger grosser Wahrscheinlichkeit auftraten.

Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse zeigt, dass man bei diesen Substanzen mit so kompliziertem Gitteraufbau, hervorgerufen durch die grosse Beweglichkeit der Metallionen und die grosse Anzahl der zur Verfügung stehenden Gitterplätze, nur mit einer gewissen, allerdings grossen Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Tief- und Hochtemperaturform erwarten darf, dass diese Strukturen aber nicht unbedingt auftreten müssen. Ausserdem können die Werte der Gitterkonstanten auch eine gewisse Schwankungsbreite haben.

Lebenslauf.

Am 9. Juli 1921 wurde ich, Hans T r e u p e l, als Sohn des Prokuristen Willy Treupel und seiner Ehefrau Liesel geb. Osterritter in Frankfurt/Main geboren. Ich bin deutscher Staatsangehöriger.

Nach dem Besuch der Grundschule trat ich an Ostern 1931 in die Sexta des humanistischen Lessing-Gymnasiums in Frankfurt/Main ein. Im Dezember 1939 wurde ich zur Wehrmacht eingezogen und verliess die Oberprima mit dem Reifevermerk.

Nach 6 Jahren Militärdienst und Gefangenschaft begann ich 1946 an der Universität Frankfurt/Main das Studium der Physik. Am 23. Dezember 1950 legte ich in Frankfurt/Main die Diplom-Hauptprüfung ab.

1. Referent : Prof. Dr. G. Haase
2. Referent : Prof. Dr. H. O'Daniel

Tag der mündlichen Prüfung : ~~20. Dezember 1954~~
23. JUNI 1955

54/228